

RTV SILICONE PASTE HAVING SHORT CURING TIME

Publication number: JP62013452 (A)

Publication date: 1987-01-22

Inventor(s): TOOMASU BIYURUMINGUHAUZEN; HANSU ZATSUTORETSUGAA +

Applicant(s): BAYER AG +

Classification:

- international: C08K3/00; C08K5/00; C08K5/09; C08K5/5465; C08K5/56; C08L83/00; C08L83/04; C08L83/06; C08K3/00; C08K5/00; C08L83/00; (IPC1-7): C08K5/00; C08K5/09; C08K5/54; C08L83/06

- European: C08K5/09; C08L83/04

Application number: JP19860156380 19860704

Priority number(s): DE19853524452 19850709

Also published as:

JP3040067 (B)

JP1675909 (C)

EP0208963 (A2)

EP0208963 (A3)

EP0208963 (B1)

[more >>](#)

Abstract not available for JP 62013452 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 0208963 (A2)**

Die vorliegende Erfindung betrifft einkomponentige RTV-Siliconpasten mit besonders kurzer Aushärtungszeit. Die Verbesserung wird dadurch erreicht, dass man dem Pastengemisch Alkyl- oder Alkenylcarbonsäuren oder Silanderivate solcher Carbonsäuren zusetzt.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑯ 公開特許公報 (A) 昭62-13452

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	府内整理番号	④公開 昭和62年(1987)1月22日
C 08 L 83/06	L R U	7016-4J	
C 08 K 5/00	L R T	6845-4J	
//(C 08 K 5/00 5:09 5:54)			

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 5 頁)

⑥発明の名称 硬化時間の短いR T Vシリコーンペースト

⑦特願 昭61-156380

⑧出願 昭61(1986)7月4日

優先権主張 ⑨1985年7月9日⑩西ドイツ(DE)⑪P3524452.6

⑫発明者 トマス・ビュルミン ドイツ連邦共和国デ-5090レーフエルクーゼン1・クリス
グハウゼン チヤン-ヘスーシュトラーセ 65

⑫発明者 ハンス・ザットレツガ ドイツ連邦共和国デ-5068オーデンタール・アウフデムハ
ー イトヘン 9

⑬出願人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国レーフエルクーゼン(番地なし)
ゲゼルシャフト

⑭代理人 弁理士 小田島 平吉

明細書

1 発明の名称

硬化時間の短いR T Vシリコーンペースト

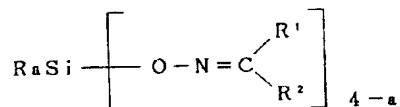
2 特許請求の範囲

1)

(1) 0.1ないし1,000Pasの粘度を有する
α,ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサン1
00重量部と、

(2) 0.01ないし10Pasの粘度を有するα,
ω-ビス(トリメチルシロキシ)-ポリジメチルシ
ロキサン0ないし100重量部と、

(3) 下記式



ここに記号Rは炭素数1ないし4個のアルキ
ル又はアルケニル基であり、

R¹及びR²はそれぞれが互いに無関係に炭素
数1ないし4個のアルキル基あるいは水素で

あることができ、又は

R¹及びR²が共に炭素数4ないし5個のアル
キレン基を示すことができる、

且つここでaは0ないし1の値をとること
ができる、

を有するオキシミノシラン1ないし10重量部、

(4) 補強用又は非補強用充填剤又は充填剤混合物
5ないし250重量部、

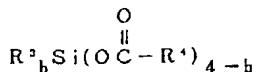
(5) 錫触媒0.01ないし1重量部、及び

(6) 少なくとも3個の炭素原子を経て珪素と結合
している一個又はそれ以上の塩基性窒素原子を含
むアミノアルキルアルコキシシラン0.05ない
し2.5重量部を含有して成り、さらに架橋を促
進する助剤として

(7)

a) 最高20個の炭素原子を有し、置換基を有し、
又は置換基を有していないアルキル又はアルケニ
ルカルボン酸類、及び

b) 下記式



ここに R^2 は最高 4 個の炭素原子を持つアルキル又はアルケニル基を示し、 R^4 は炭素原子が最高 20 個で置換基を有し又は有しないアルキル又はアルケニル基を示し、

b は 0 ないし 3 の値をとることができる、の組成を有するカルボン酸のシラン誘導体類から選ばれた添加剤を 0.05 ないし 2.5 重量部含むことを特徴とする、湿気を遮断して貯蔵でき、湿気の近接により硬化するポリ有機シロキサン組成物。

2) オキシミノシランとして $CH_3Si[ON=C(C_2H_5)CH_3]$ が使用されている特許請求の範囲 1 に従う組成物。

3) アミノアルキルアルコキシシランとして $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 又は $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ が使用されている特許請求の範囲 2 に従う組成物。

本発明は大気中の湿気と接触するとオキシムを分離して硬化し、多数の材質によく接着し、且つ硬化時間の短い一成分系のシリコーンベーストに関する。

湿気の影響下で硬化するシリコーンベーストを製造する既知の方法の一つはオキシミノシランの使用に基づいている。この形式のシラン類は米国特許明細書第 3,289,576 号に記載されている。 α, ω -ジヒドロキシポリジメチルシランを特定のオキシミノシラン、及び必要に応じ一種又は多種の充填剤と混合したものである。大気中の湿気を遮断して貯蔵でき、大気中の湿気の影響下で硬化してエラストマーを与える系、いわゆるオキシム系はこのような方法で得られる。

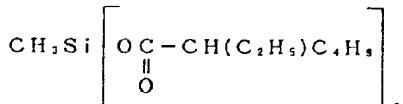
更に又オキシム系の架橋が金属触媒、特にシリル-錫ジカルボン酸塩によって促進されることが見出された。アミノアルキルアルコキシシラン類、例えば

$H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 又は $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$

4) アミノアルキルアルコキシシランとして $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ が使用されている特許請求の範囲 2 に従う組成物。

5) 架橋を促進する添加剤として 2-エチル-ヘキサン酸が使用されている特許請求の範囲 3 に従う組成物。

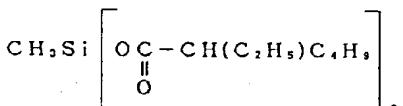
6) 架橋を促進する添加剤として



が使用されている特許請求の範囲 3 に従う組成物。

7) 架橋を促進する添加剤として 2-エチル-ヘキサン酸が使用されている特許請求の範囲 4 に従う組成物。

8) 架橋を促進する添加剤として



が使用されている特許請求の範囲 4 に従う組成物。

3 発明の詳細な説明

$H_5)_3$ が又密封材料としての使用に関して記載されている。このようなシラン類は多数の材質に対する接着性を改善する。日本特許出願第 46-11272 号は α, ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン、オキシミノシラン、アミノアルキルアルコキシシラン、錫触媒及び充填剤から製造される系に関するものである。

湿気の影響下で硬化するオキシム系の製造法として挙げた方法はいくつかの欠点を有している。特に材質に対する良好な接着性と同時に迅速な加硫が要求される時に欠点が露呈される。錫触媒が無くても良好な接着は得られるが、加硫速度は通常適当であるとは言い難い。これと逆に錫触媒を添加すると迅速に加硫する生成物を与えるが、同時に接着性の減退を招く。この欠点はアミノアルキルアルコキシシラン類によって補償出来るが、これ等は又架橋速度に対し逆の効果を有している。このようにして得られた製品は常に実際の要求に合致するとは限らない。この製品は周囲温度が低いと硬化が遅すぎることがしばしばある。従って

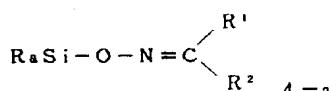
一段と硬化時間が短く、同時に良好な接着性を有するオキシム系を発見することが課題であった。

本発明は

(1) 0.1ないし1,000Pasの粘度を有するα,ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサンの10重量部と

(2)可塑剤として0.01ないし10Pasの粘度を有するα,ω-ビス(トリメチルシロキシ)ーポリジメチルシロキサンの0ないし100重量部と

(3)下記式



ここに記号Rは炭素数1ないし4個のアルキル又はアルケニル基であり、

R¹及びR²はそれぞれが炭素数1ないし4個のアルキル基あるいは水素であることができ、あるいは又

R¹及びR²が共に炭素数4ないし5個のアルキレン基を示す、

ここにR³は最高4個の炭素原子を持ち、置換基を有し又は有しないアルキル又はアルケニル基から成り、

R⁴は最高20個の炭素原子を持つアルキル又はアルケニル基であり、そして

bは0ないし3の値をとることができる、

の組成を有するカルボン酸のシラン誘導体類から成る系列から選ばれた加硫促進剤0.05ないし2.5重量部が用いられていることを特徴とする、湿気を遮断して貯蔵でき、又湿気の近接により硬化することのできるポリ有機シロキサン組成物に関する。

驚くべきことには、(1)ないし(6)の構成成分から得られる系の架橋結合は少量のカルボン酸(7a)の添加で促進される。同じ効果はペーストの製造の間に、又は架橋の過程でカルボン酸を生成することができるカルボキシラトシラン(7b)のような化合物の添加によっても達成される。本発明に従い加硫の促進を達成するのに必要なカルボン酸化合物の量は極めて少量であり、系全体がその

且つここでaは0ないし1の値をとることができる、

の組成を有するオキシミノシランの1ないし10重量部、

(4)補強用又は非補強用充填剤又は充填剤混合物の5ないし250重量部、

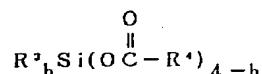
(5)錫触媒0.01ないし1重量部、及び

(6)炭素原子、好適には少なくとも3個の炭素原子を経て珪素と結合している一個又は数個の塩基性窒素原子を含むアミノアルキルアルコキシランの0.05ないし2.5重量部を含有して成る、ポリ有機シロキサン組成物であって、更に又助剤として

(7)

a)最高20個の炭素原子を有し、場合により例えばシランにより置換されていることのできるアルキル又はアルケニルカルボン酸類、及び

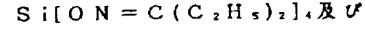
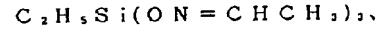
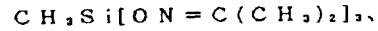
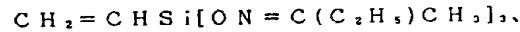
b)下記式

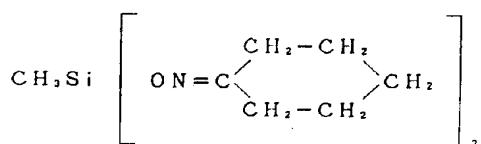


中性的性質を変えることはない。

架橋が促進されることに伴って接着的性質が損なわれることはない。構成成分(1)及び(2)で挙げた水酸基またはトリメチルシロキシ末端基を持つポリジメチルシロキサン類は市販されている。更に、メチル基以外にも他の置換基、例えばフェニル基を含むポリシロキサンに本発明を適用することは可能であると思われる。また有機性充填剤、例えばバラフィン類、及び/又はイソバラフィン類を使用することもできる。

好適なオキシミノシラン類(3)は下記のような化合物である。





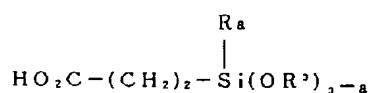
各物質及びその製造法は米国特許明細書第3,189,576号に記載されている。

使用可能な充填剤(4)は焼成(pyrogenic)及び沈降性珪酸のような補強性充填剤、及び炭酸塩(チヨーク及びドロマイト)、珪酸塩[クレー、摩碎頁岩(ground shale)、雲母、タルク、及び珪灰岩]、 SiO_2 (石英、及び珪藻土)及びカーボン・ブラックのような非補強性あるいは低補強性の鉱物性材料である。

適当な錫触媒(5)はデアルキル-錫(IV)化合物、特にデアルキル-錫(IV)カルボン酸塩、例えばデブチル-錫デラウリル酸塩、デブチル-錫酢酸塩、デオクチル-錫酢酸塩、デオクチル-錫マレイン酸塩又はデブチル-錫テ-2-エチルヘキサン酸塩である。

適当なアミノアルキルアルコキシラン類(6)

使用できるカルボキシラトシラン類(7b)は $\text{CH}_3\text{Si}[\text{OC(O)CH}_3]_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}[\text{OC(O)CH}_3]_3$ 、 $\text{Si}[\text{OC(O)CH}_3]_4$ 又は $\text{CH}_3\text{Si}[\text{OC(O)CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3]_3$ のようなシランである。カルボキシラト基以外にシランは他の官能基、例えばアルコキシ基をも有することができる。しかし、これは促進用添加剤としての機能には役立っていない。更に又



のような化合物も使用できる。

本発明に従う組成物の製造法は新規な工程を必要としない。湿気の影響下で硬化するシリコーンペーストについて通常のように、原料を遊星歯車ミキサー(planetary mixers)、バタフライミキサー(butterfly mixers)、溶解機(dissolvers)、スクリュー式連続運転ミキサー(continuously operating mixing screws)又はペーストの製造に適した他の装置中で混合することができる。製

は $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 及び $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ のような化合物であり、市場で入手できる。しかし他のアミノアルキル-アルコキシラン類も本発明に従う組成物の製造に使用することができる。多数のこのような化合物がシリコーン用の接着剤又は架橋剤として記載されており、この一例として米国特許明細書第3,888,815号を挙げることができる。

使用できるカルボン酸(7a)はシリコーン系中に容易に分散できる全てのカルボン酸を使用することができる。従って液状又は低融点の酸が好適である。炭素数1ないし20のアルキルカルボン酸、例えば酢酸、プロピオン酸、バレリアン酸、カブリル酸、ミリスチン酸、ビバル酸、及び2-エチル-ヘキサン酸はこの例である。とりわけ最後に挙げたような酸は臭気による迷惑を与えないで好適である。オレイン酸、リノレイン酸のような不飽和酸も又加硫に対し加速的な影響を及ぼす。

品は密閉容器、例えばカートリッジ中に導入される。製造工程中は空気の湿気との接触はできるだけ避けるべきである。

下記の実施例は本発明をより詳細に説明するためのものである。

実施例 1

5.0 Pasの粘度を有する α,ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン5.9重量部及び0.1 Pasの粘度を有する α,ω -ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン2.2重量部を、 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{ON}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3]_3$ 5.7重量部及び疎水性にした焼成珪酸(pyrogenic silicic acid)(BET表面積 $110\text{ m}^2/\text{g}$)7.5重量部と共に遊星歯車ミキサー(planetary mixer)中で混合する。その後で0.6重量部の $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、0.3重量部のデブチル-錫ジラウリル酸塩及び0.3重量部のメチルトリアセトキシシランを添加する。

架橋の速度を測定するため、ペースト試料をシリコーン油中に水5.8%を含むエマルジョン1.

2%と混合し、この混合物のショアA硬度を時間の関数として定量する。このエマルジョンを含む系が25°CにおいてショアA硬度5に到達するに要する時間を架橋速度の目安として記録した。本発明による上記の系はこのために7時間を要した。

実施例 2 (比較例)

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ (メチルトリアセトキシシラン)を除外する以外は実施例1記載の方法に従った。この場合にはエマルジョンを添加したペーストがショアA硬度5に到達するのに23時間要した。

温度25°C、空気の相対湿度50%で7日間硬化した後で機械的強度を試験した結果、下記の数値を与えた。

硬度 : ショアA硬度23

Eモジュラス : 0.42 N/mm²

引き裂き強度 : 1.4 N/mm²

破断時の伸び : 460%

密封材料を厚さ約1cmの紐状体としてガラス、タイル、アルミニウム、硬質ポリ塩化ビニル及び

ポリカーボネート板上に適用した。7日間硬化した後、密封材料が粘着した基材から離れるかどうかについて調べた。これはどの基材についても離れるることはなかった。次に一連の比較用試験板を密封材料が硬化した後、室温で一週間水中に保存した。この水中暴露後も接着が離れるることは認められなかった。

実施例 3

メチルトリアセトキシシランの代わりに各種のカルボン酸を用いる以外は、実施例1記載の方法を繰り返して行った。使用したカルボン酸及びその量は第1表に示した通りである。実施例1で使用されたエマルジョン1.2%と混合した後、該当した系がショアA硬度5に達するに要する時間がまた架橋速度の目安として示されている。この時間は総て比較実施例2の時間よりも著しく短い。



実施例 4

メチルトリアセトキシシランの代わりに、0.30重量部の $\text{CH}_3\text{Si}[\text{OCOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)]_3$ を用いる以外は実施例1の方法に従った。23°Cで大気の相対湿度50%において7日間硬化した後、下記のような機械的性質が認められた。

硬度 : ショアA硬度24

Eモジュラス : 0.41 N/mm²

引き裂き強度 : 1.3 N/mm²

破断時の伸び : 430%

実施例2に記載されたようにして接着性を試験した。7日間水中に貯蔵された後も、いずれの場合も接着が離れるることは認められなかった。

実施例2の記載のようにシリコーン油中の水のエマルジョンと混合した後、ショアA硬度5に達するのに本実施例の密封材料は25°Cで13時間を要した。

第1表

カルボン酸	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 以外は実施例1の場所 に基づくカルボン酸の 重量部	ショアA硬度5 に達するまでの 時間 (時間)
リノール酸	0.58	7
シクロヘキセン-3-カルボン酸	0.26	1.3
エトキシ酢酸	0.22	7
ジクロロ酢酸	0.10	1
ビバル酸	0.27	2
2-エチルヘキサン酸	0.21	8
	0.30	7